

Inhibitoren der Nitrosaminbildung Wirksamkeitsnachweis, praktisches Maßnahmenkonzept nach TRGS 611

Sachgebiet Maschinen, Robotik und Fertigungsautomation
Stand: 26.03.2024

Kühlschmierstoffe (KSS) unterliegen in ihrer Anwendung einer ganzen Reihe chemischer Veränderungen. Entstehen dabei neue Verbindungen, werden diese immer dann besonders kritisch betrachtet, wenn dadurch das Gefahrenpotenzial des KSS relevant ansteigt.

Besonderes Augenmerk liegt seit über 20 Jahren auf den krebserzeugenden N-Nitrosaminen. Sie sind in die Kategorie C1B eingestuft – krebserzeugende Wirkung im Tierversuch ist nachgewiesen. Es sind deshalb umfangreiche Maßnahmen zu ergreifen, damit sich im KSS kein oder so wenig N-Nitrosamin wie möglich bildet. Mit dieser Schrift wird ein praktisches Maßnahmenkonzept vorgestellt.

Inhaltsverzeichnis

1	Festlegungen der TRGS 611 [3].....	2
2	Praxiserfahrungen in der DGUV Regel 109-003 [4].....	2
3	Wirksamkeitsnachweise, Rahmenbedingungen.....	3
4	Zusammenfassung und Anwendungsgrenzen	4

Als Leitkomponenten für die Beurteilung dienen die beiden N-Nitrosamine N-Nitroso-diethanolamin (NDELA; 2,2'-(Nitrosoimino)bisethanol) und N-Nitrosomorpholin (NMOR) – in der Vergangenheit die am weitesten verbreiteten N-Nitrosamine. Morpholin oder Morpholin-Abspalter werden seit Jahren nicht mehr in KSS verwendet und deshalb nicht mehr untersucht.

In Deutschland wurde in der Gefahrstoffverordnung [1] und in der TRGS 905 [2] in Ergänzung europäischer Bestimmungen zur Einstufung und Kennzeichnung für NDELA 5 ppm und für NMOR 1 ppm als Kennzeichnungsgrenze festgelegt. Das ist möglich, weil es sich bei N-Nitrosaminen um verfahrensbedingt entstehende Gefahrstoffe und nicht um handelbare Güter handelt.

Bereits im Jahr 1993 wurden weitere Maßnahmen beschlossen, die die Einhaltung dieser Kennzeichnungsgrenze erleichtern sollen:

- Die Gefahrstoffverordnung verbietet in § 16 Abs. 2 und Anhang II Nr. 4 „nitrosierende Agenzien“ (vor allem Nitrit).
- Die TRGS 611 „Verwendungsbeschränkungen für wassermischbare bzw. wassergemischte Kühlschmierstoffe, bei deren Einsatz N-Nitrosamine auftreten können“ legt weitere Maßnahmen für Betriebe fest, die KSS herstellen und/oder anwenden.

1 Festlegungen der TRGS 611 [3]

N-Nitrosamine bilden sich aus sekundären Aminen durch Reaktion mit Nitrit (chemisch exakt: dem Nitrosyl-Kation).

Bei der Formulierung von Maßnahmen zur Minimierung von N-Nitrosaminen sind also die Konzentrationen von sekundären Aminen und Nitrit so weit wie möglich abzusenken und die Bedingungen für eine schnelle Reaktion auszuschalten. Dies betrifft vor allem den pH-Wert und die KSS-Konzentration.

Explizit ist dazu festgelegt [*Auszüge aus der TRGS 611*]:

1.1 Gehalt an sekundären Aminen

(1) Wassermischbare Kühlschmierstoffe (Kuschmierstoff-Konzentrate) dürfen keine sekundären Amine ... als Komponenten enthalten.

(2) Der Gehalt an solchen sekundären Aminen in wassermischbaren Kühlschmierstoffen, der aus Verunreinigungen bzw. Nebenbestandteilen resultiert, darf 0,2 Massen-% (bezogen auf das Kühlschmierstoff-Konzentrat) nicht überschreiten. Dieser Grenzwert gilt sinngemäß auch für verkappte sekundäre Amine... .

1.2 Überwachung des Nitritgehalts [5.3]

(1) Nitrit ist grundsätzlich wöchentlich im gebrauchten wassergemischten Kühlschmierstoff zu messen.

(3) Bei Überschreitung eines Wertes von 20 mg Nitrit/l ist ein Wechsel oder Teilaustausch des wassergemischten Kühlschmierstoffs durchzuführen oder es ist in Absprache mit dem Kühlschmierstoff-Hersteller ein geeigneter Inhibitor (zur Hemmung der N-Nitrosamin-Bildung) zuzusetzen. ...

1.3 N-Nitrosamin-Gehalt im wassergemischten Kühlschmierstoff [5.4]

(2) Der Gehalt an N-Nitroso-diethanolamin (NDELA) im gebrauchten wassergemischten Kühlschmierstoff darf die Konzentrationsgrenze in Zubereitungen für „Krebserzeugend, Kategorie 1 oder 2 (seit 01.06.2015 1A oder 1B)“ gemäß TRGS 905 Nummer 4 von 0,0005 % (5 mg/kg) [15] nicht übersteigen. ...

Das bedeutet, dass eine Überschreitung des Grenzwertes von 20 mg Nitrit/l nur dann zulässig ist, wenn die Eignung des Inhibitors nachgewiesen ist.

Die Eignung ist nachgewiesen, wenn bei wassergemischten KSS mit hohen Nitritkonzentrationen die Kennzeichnungsgrenze für NDELA unterschritten wird.

Eine Höchstgrenze für Nitrit ist nicht festgelegt; Erfahrungen aus der Praxis sind im nächsten Abschnitt beschrieben.

2 Praxiserfahrungen in der DGUV Regel 109-003 [4]

Seit Erstveröffentlichung der TRGS 611 bestand bei Betrieben, die KSS herstellen und/oder anwenden, der einvernehmliche Wunsch, sowohl Rahmenbedingungen für den Inhibitornachweis als auch eine Obergrenze für die Nitritkonzentration bei inhibierten KSS festzulegen.

Dazu wurden durch den FB HM, Themenfeld KSS, breite Untersuchungen durchgeführt. Es wurden Daten aus 51 KSS-Kreisläufen bei 12 Anwendern und 14 verschiedenen KSS ausgewertet. Diese Daten sind streng vertraulich, lediglich die Schlussfolgerungen können veröffentlicht werden.

Nach eingehender Diskussion im Themenfeld KSS wurde im Rahmen der letzten Überarbeitung der DGUV Regel 109-003 der

Abschnitt 7.1.1 um folgende Erläuterung ergänzt:

- Bei erheblicher Überschreitung des Nitritgrenzwertes von 20 mg/l sollte selbst bei Anwesenheit eines geeigneten Inhibitors die Quelle der Nitritbildung identifiziert und möglichst abgestellt werden.
- Es liegen Erfahrungen aus der Praxis vor, dass die Wirksamkeit geeigneter Inhibitoren bis in den Konzentrationsbereich von ca. 80 mg/l Nitrit ausreichend ist. Ausreichend bedeutet, dass die als kritisch bestimmte Nitrosaminkonzentration unterhalb der Schwellenwerte der TRGS 905 (für NDELA 5 ppm, für NMOR 1 ppm) liegt.
- Bei noch höheren Nitritkonzentrationen ist eine Einzelfallprüfung notwendig.

3 Wirksamkeitsnachweise, Rahmenbedingungen

Es hat sich zwischenzeitlich herausgestellt, dass bei Nitritkonzentrationen von bis zu 80 mg/l bei allen inhibierten KSS eine ausreichende Wirksamkeit vorhanden war. Es genügt also nach derzeitigem Wissensstand, wenn der KSS herstellende Betrieb die Wirksamkeit bestätigt.

Lediglich in – allerdings seltenen – Fällen mit noch höheren Nitritkonzentrationen ist der Einzelfallnachweis zu verlangen.

Es liegen genügend Hinweise dafür vor, dass die Inhibitorwirkung bei Nitritkonzentrationen oberhalb von 400 mg/l nicht mehr ausreichend ist.

Folgende Vorgehensweise hat sich in der Praxis als geeignet erwiesen:

1. Die Quelle der Einschleppung oder Bildung von Nitrit muss bekannt sein; alle Möglichkeiten der Vermeidung sind ausgeschöpft.
2. Nach Vorliegen von Nitritkonzentrationen von > 80 mg/l über einen längeren Zeitraum (z. B. 3 Monate) erfolgt eine Probenahme und Analyse (durch den anwendenden oder den herstellenden Betrieb, durch die Berufsgenossenschaft). Die Unterschreitung einer Nitrosaminkonzentration von 5 mg/kg ist nachzuweisen.
3. In Abhängigkeit von der ermittelten Nitrosaminkonzentration ist der Stand zu dokumentieren oder es sind zusätzliche Maßnahmen zu ergreifen.
4. Bei stark schwankenden oder weiter ansteigenden Nitritkonzentrationen ist die oben beschriebene Ermittlung nach Rücksprache mit der Berufsgenossenschaft in festzulegenden Zeiträumen (z. B. alle 6 Monate) durchzuführen.

Die in Tabelle 1 dargestellte Systematik bietet sich als Umsetzungshilfe an.

Tabelle 1

Regelwerk	Grenzkonzentrationen	Maßnahmen
TRGS 611 Abschnitt 5.3 (3) und Tabelle 1	Nitrit ≤ 20 mg/l	Außer Überwachung und Dokumentation der Nitritkonzentration keine weiteren Maßnahmen
DGUV Regel 109-003 Abschnitt 7.1.1	20 mg/l < Nitrit ≤ 80 mg/l	Nachweis der Inhibitorwirkung für den Allgemeinfall (z. B. unter Laborbedingungen durch den KSS-Hersteller, Nachstellung durch Zugabe von Frischprodukt)
DGUV Regel 109-003 Abschnitt 7.1.1	80 mg/l < Nitrit ≤ 400 mg/l	Nachweis der Inhibitorwirkung für den Einzelfall wie Pkt. 2, 3 (d. h. unter Praxisbedingungen beim Anwender, BG)
TRGS 905 Abschnitt 4	Nitrosamine > 5 ppm	Grenzkonzentration unterschreiten, z. B. durch Teil- oder Vollaustausch

4 Zusammenfassung und Anwendungsgrenzen

Diese „Fachbereich AKTUELL“ beruht auf dem durch den Fachbereich Holz und Metall, Sachgebiet „Maschinen, Anlagen und Fertigungsautomation“ der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung DGUV zusammengeführten Erfahrungswissen und ist ursprünglich in Zusammenarbeit mit KSS herstellenden und/oder anwendenden Betrieben und der IG Metall erarbeitet worden.

Mit der in dieser Handlungshilfe beschriebenen Vorgehensweise konnten bisher die Forderungen des Regelwerks (GefStoffV, TRGS 611, TRGS 905, DGUV Regel 109-003) erfüllt werden.

Wir weisen darauf hin, dass es sich bei Erfahrungswerten immer um eine Auswertung aus der Vergangenheit handelt und aktuellere Rezepturenentwicklungen oder Rahmenbedingungen im Einzelfall nicht abgebildet werden können.

Der Fachbereich Holz und Metall setzt sich unter anderem zusammen aus Vertretern und Vertreterinnen der Unfallversicherungsträger, staatlichen Stellen, Sozialpartner, herstellenden und betreibenden Firmen.

Diese „Fachbereich AKTUELL“ ersetzt die gleichnamige Kurzinformation, Ausgabe 02/2016.

Weitere „Fachbereich AKTUELL“ und Informationsblätter des Fachbereichs Holz und Metall stehen im Internet zum Download bereit [5].

Literaturverzeichnis

- [1] Gefahrstoffverordnung zum Schutz vor Gefahrstoffen vom 26. November 2010 (BGBl. I S. 1643, 1644), die zuletzt durch Artikel 2 der Verordnung vom 21. Juli 2021 (BGBl. I S. 3115) geändert worden ist.
- [2] Technische Regel für Gefahrstoffe TRGS 905: „Verzeichnis krebserzeugender, keimzellmutagener oder reproduktionstoxischer Stoffe“, Ausgabe: März 2016, GMBI 2016 S. 378-390 [Nr. 19] vom 03.05.2016
- [3] Technische Regel für Gefahrstoffe TRGS 611: „Verwendungsbeschränkungen für wassermischbare bzw. wassergemischte Kühlschmierstoffe, bei deren Einsatz N-Nitrosamine auftreten können“, Ausgabe: Mai 2007, GMBI S. 564 [Nr. 27/28] vom 15.06.2007
- [4] DGUV Regel 109-003: „Tätigkeiten mit Kühlschmierstoffen“, Stand: März 2011
- [5] Internet: www.dguv.de/fb-holzundmetall Publikationen oder www.bghm.de (Webcode: 626)
-

Herausgeber

Deutsche Gesetzliche
Unfallversicherung e.V. (DGUV)

Glinkastraße 40
10117 Berlin
Telefon: 030 13001-0 (Zentrale)
Fax: 030 13001-9876
E-Mail: info@dguv.de
Internet: www.dguv.de

Sachgebiet Maschinen, Robotik und
Fertigungsautomation
im Fachbereich Holz und Metall
der DGUV www.dguv.de

Die Fachbereiche der DGUV werden von den Unfallkassen, den branchenbezogenen Berufsgenossenschaften sowie dem Spitzenverband DGUV selbst getragen. Für den Fachbereich Holz und Metall ist die Berufsgenossenschaft Holz und Metall der federführende Unfallversicherungsträger und damit auf Bundesebene erster Ansprechpartner in Sachen Sicherheit und Gesundheit bei der Arbeit für Fragen zu diesem Gebiet.